

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354223

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

B65D 1/09  
B29C 49/64  
// B29K 67:00  
B29L 22:00

(21)Application number : 2000-173978

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 09.06.2000

(72)Inventor : ITO TAKURO  
MARUYAMA YUZURU  
KANEKO TOMOAKI  
SAKAGUCHI TOSHIKI  
MATSUHASHI SETSU  
WATANABE SUKETAKA

(54) CONTAINER MADE OF ALIPHATIC POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart excellent heat resistance and excellent dimension stability to at least a part of the container that comprises a layer comprising a polylactic acid.

SOLUTION: The container comprises a layer comprising an aliphatic polyester. The aliphatic polyester resin includes polylactic acid and at least part of the container is heat-crystallized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] The container characterized by being the container equipped with the layer which consists of aliphatic series polyester, and for aliphatic series polyester resin consisting of polylactic acid, and carrying out heat crystallization of some containers [ at least ].

[Claim 2] The container according to claim 1 characterized by the translucent thing white [ the part by which heat crystallization of the container was carried out ], or white.

[Claim 3] The container according to claim 1 or 2 characterized by performing heat crystallization of a container by heating under ultrasonic irradiation.

[Claim 4] A container given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [ which a container is a blow molding object, and heat crystallization of the top neck part of a blow molding object is carried out, and is characterized by performing heat crystallization by heating of a top neck part with which the crystalline nucleus was formed in the phase of preforming, or heating of the top neck part under the conditions in which a crystalline nucleus is formed selectively ]

[Claim 5] The container according to claim 4 characterized by performing formation of a crystalline nucleus by carrying out rubbing of the front face in the cooling phase of preforming.

[Claim 6] A container given in claim 1 thru/or any of 5 they are. [ which is characterized by performing heat crystallization of the top neck part of a container by heating with the drawing orientation to the circumferencial direction of a top neck part ]

[Claim 7] The part by which heat crystallization of the container was carried out is the following formula and  $C = I(T_{cc}) / I(T_m)$ .

a container given in claim 1 thru/or any of 6 they are. [ which is the fusion peak areas by which  $I(T_{cc})$  is a crystallization peak area measured with a differential scanning calorimeter (DSC) among a formula, and  $I(T_m)$  is measured with a differential scanning calorimeter (DSC) ] [ whose (C) come out of and expressed is 0.95 or less ]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

**[Detailed Description of the Invention]**
**[0001]**

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the container which equipped the detail with the layer which consists of the polylactic acid whose thermal resistance of a container improved more about the container equipped with the layer which consists of aliphatic series polyester, especially polylactic acid.

[0002] As the ideal solution to, the degradable plastic which disappears by natural environment attracts attention, and the biodegradable plastic which collapses in an operation of the enzyme which bacteria and true fungi emit to the outside of the body especially is used conventionally.

[0003] However, although this biodegradable plastic was excellent in respect of harmony with an environment, such as biodegradability, it was not what may still be enough satisfied in respect of a moldability, the mechanical strength of a drawing moldings, etc. For example, also in the biodegradable plastic, aliphatic series polyester is inferior in the melt nature of resin, and it has the problem that shaping of direct blow and injection drawing shaping, thermostat form shaping of a sheet, etc. is difficult. For this reason, the macromolecule quantification (JP,7-205278,A) by the chain length drawing using the improvement in melting tension (JP,5-289623,A) and diisocyanate by addition of an inorganic filler, an epoxy compound, and an acid anhydride is proposed.

[0004] Conventionally as aliphatic series polyester, the random copolymer of for example, polyhydroxy butyrate (PHA), 3-hydroxy butyrate (3HB), and 3-hydroxy BARIRETO (3HV), Pori (epsilon-caprolactone) (PCL), polybutylene succinate (PBS), a polybutylene succinate horse mackerel peat (PBAS), polylactic acid (PLLA), etc. are known.

[0005] In these aliphatic series polyester, it is mass-produced industrially, and acquisition is easy and especially polylactic acid is mentioned as aliphatic series polyester friendly also to an environment. Polylactic acid (PLLA) is resin which uses grain starch, such as corn, as a raw material, and is a polymer which makes a monomer the lactic-acid-fermentation object of starch, an L-lactic acid fermentation object, and L-lactic acid. It is manufactured by the ring-opening-polymerization method and direct polycondensation method of the lactide which is generally the dimer. It is decomposed with water and carbon dioxide gas by the microorganism which exists in a nature, and its attention is paid to this polymer also as resin of a perfect recycle system mold by it. Moreover, the glass transition point (Tg) has the advantage of being close to Tg of about 58 degrees C and polyethylene terephthalate.

**[0006]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it has the trouble which must still be solved in respect of a moldability like [ polylactic acid ] other aliphatic series polyester. That is, although mechanical strengths of polylactic acid, such as yield point reinforcement and an elastic modulus, improve by drawing, if filled up with contents between heat, a container will contract or deform selectively, and there is a problem that it does not have sufficient thermal resistance or dimensional stability.

[0007] Although giving molecular orientation by drawing blow molding etc. is also considered as an

approach of raising the thermal resistance of a container, since it is difficult to produce such molecular orientation in the top neck part of a container, it is difficult to give sufficient thermal resistance. On the other hand, although carrying out heat crystallization of the top neck part of a container selectively is also considered, since the melting point of polylactic acid is low, and semi-crystallization time amount compares it with usual thermoplastic polyester resin as compared with usual thermoplastic polyester resin and it requires the time amount of 10 times or more, it becomes indispensable to shorten the time amount which heat crystallization takes. Therefore, the object of this invention is in the container equipped with the layer which consists of polylactic acid to offer the container which was excellent in a part of thermal resistance of a container, and dimensional stability at least. Other objects of this invention are in the container equipped with the layer which consists of polylactic acid to offer the container with which heat crystallization of some containers was performed efficiently at least.

[0008]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is the container equipped with the layer which consists of aliphatic series polyester, and aliphatic series polyester resin consists of polylactic acid, and the container characterized by carrying out heat crystallization of some containers [ at least ] is offered. It sets in the container of this invention and is 1. Translucent thing 2. white [ the part by which heat crystallization was carried out ], or white Heat crystallization of a container Carrying-out by heating under ultrasonic irradiation 3. A container is a blow molding object and heat crystallization of the top neck part of a blow molding object is carried out. Heat crystallization in the phase of preforming It is carried out by heating of a top neck part with which the crystalline nucleus was formed, or heating of the top neck part under the conditions in which a crystalline nucleus is formed selectively, 4. Formation of a crystalline nucleus is performed by carrying out rubbing of the front face in the cooling phase of preforming, 5. The part by which heat crystallization of that heat crystallization of the top neck part of a container is performed by the drawing orientation to the circumferencial direction of a top neck part and heating and the 6. container was carried out is the following formula and  $C=I(T_{cc})/I(T_m)$ .

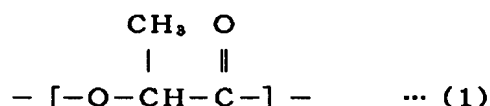
among a formula, it is the crystallization peak area measured with a differential scanning calorimeter (DSC), and it comes out and being [ (C) which is the fusion peak area measured with a differential scanning calorimeter (DSC) and which is expressed / 0.95 or less ] \*\* of I (T<sub>m</sub>) is [ I (T<sub>cc</sub>) ] desirable.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is characterized by raising thermal resistance and dimensional stability by carrying out heat crystallization of some containers [ at least ] equipped with the layer which consists of polylactic acid. Although it is a common use technique to perform heat crystallization in order to raise the thermal resistance of a container as mentioned above, in the container which consists of polylactic acid, unlike the thermoplastic polyester resin conventionally used for the container, the time amount which crystallization takes is long and how heat crystallization is performed efficiently poses a problem.

[0010] The polylactic acid (it may express PLLA hereafter) used by this invention is the following formula (1).

[Formula 1]



Although Pori (L-lactic acid) where it comes out, and consists of the repeating unit expressed, and a configuration unit consists only of L-lactic acid, Pori (D-lactic acid) which consists only of D-lactic acid, and Pori (DL-lactic acid) where an L-lactic acid unit and D-lactic-acid unit exist at a rate of arbitration can be used This polylactic acid (PLLA) is mass-produced industrially, and acquisition is easy and is aliphatic series polyester friendly also to an environment, and it is decomposed with water and carbon dioxide gas by the microorganism which exists in a nature, and its attention is paid to it also as resin of a perfect recycle system mold by it as mentioned above. Moreover, the glass transition point

(T<sub>g</sub>) has the advantage of being close to T<sub>g</sub> of about 58 degrees C and polyethylene terephthalate.

[0011] In this invention, in the container which has the layer which consists of such polylactic acid, it is the important description that heat crystallization of the part is carried out at least, and it is desirable by adopting the approach of the above 2-5 as the approach of heat crystallization in this invention to promote heat crystallization.

[0012] The container of this invention fabricates preforming containing the layer which consists of polylactic acid. May be the blow molding object which carries out drawing blow molding of this, and changes, and with direct injection molding A cup, You may be the container fabricated in the configuration of a tray etc., and may be the coinjection-molding object of the layered product containing the layer which consists of polylactic acid further again. Moreover, after carrying out extrusion molding of the layered product containing the layer which consists of polylactic acid and carrying out heating fusion of this, you may be a vacuum forming, pressure forming, or the container obtained by carrying out plug assist forming. In order to raise the thermal resistance of the top neck part which is not extended in the case of the blow molding object acquired by carrying out drawing blow molding of the preforming, it is desirable to carry out heat crystallization of the top neck part at least, and, in the case of containers, such as a cup which it injection molded directly, and a tray, it is desirable to carry out heat crystallization of the whole container. By heating so that 90 degrees C or more of heat crystallization may become [ in any case ] the temperature of 100-140 degrees C especially in the case of the temperature beyond crystallization temperature, i.e., polylactic acid, the part by which heat crystallization was carried out becomes translucent [ white ] white, and its thermal resistance improves.

[0013] Although it can carry out to the timing of arbitration that heat crystallization was performed conventionally in case heat crystallization of a container is the phase of preforming in a blow molding object and it injection molds in an injection-molding object in this invention In this invention, it is the phase of preforming with a blow molding object. A container at least in part It is desirable to perform heat crystallization for the part used as especially a container top neck part with a conventionally well-known heating means, such as infrared heating or high-frequency induction heating, and heat crystallization can be promoted by using the following means together in this case.

[0014] In the first place, heat crystallization can be promoted by heating irradiating a supersonic wave at the top neck part of preforming. Crystallization can be promoted by heating by making a crystalline-nucleus agent contain beforehand under the condition that second the crystalline nucleus was formed in the top neck part of preforming, or the conditions in which a crystalline nucleus is formed (i.e., raw material polylactic acid). Heat crystallization can be promoted by heating making a circumferential direction third extend the top neck part of preforming. Carry out rubbing of the top neck part front face with a core etc. in the cooling phase of preforming, a front face is made to produce a crystalline nucleus, and crystallization can be promoted [ fourth ].

[0015] Moreover, it is the phase which injection resin cooled in the injection-molding object on the occasion of injection molding, or is a cooling phase under shaping in the moldings by a vacuum forming etc., and carry out rubbing of the part which should carry out heat crystallization, a moldings front face is made to produce molecular orientation, and crystallization can also be promoted.

[0016] Usually, although the thermoplastic polyester guided from the dibasic acid which makes aromatic carboxylic acid a subject, and the glycol can measure degree of crystallinity by densimetry, most consistencies are regularity and the sample to which the amorphism sample was also crystallized to altitude in the case of aliphatic series polyester, especially polylactic acid cannot ask for degree of crystallinity using densimetry, either. Therefore, in the container which consists of polylactic acid of this invention, it asked for extent of crystallization from the peak area ratio by the following formula (2) using the crystal fusion peak and crystallization exothermic peak by the differential scanning calorimeter.

[0017] The part by which heat crystallization was carried out in the container which has the layer which consists of the polylactic acid by this invention is the following formula (2) and  $C = I(T_{cc}) / I(T_m)$ . -- (2)  $I(T_{cc})$  is a crystallization peak area measured with a differential scanning calorimeter (DSC) among a formula, it comes out and, as for  $I(T_m)$ , it is desirable that (C) which is the fusion peak area measured

with a differential scanning calorimeter (DSC) and which is expressed is 0.8 especially or less 0.95 or less a mechanical property, transparency, and in respect of thermal resistance.

[0018] It is desirable for crystallization time amount until this (C) reaches 0.2 in this invention to be especially 5 or less minutes 10 or less minutes on the other hand. \*\*\*\*\* or \*\* to which heat crystallization of polylactic acid is performed efficiently by this.

[0019] By carrying out heat crystallization of some containers [ at least ] in the container equipped with the layer which consists of polylactic acid as explained above according to this invention, the thermal resistance of a container improved and it became possible to shorten crystallization time amount by using together a means to promote specific heat crystallization moreover.

[0020] (Polylactic acid) Although the polylactic acid used for this invention is not limited to this, of course, it is desirable 10000-300000, and to have the weight average molecular weight of the range of 20000-200000 especially. Moreover, it is desirable that it is in the range for the melt flow rate (ASTM D1238, 190 degrees C) of 2-20g / [ a consistency 1.10 - 1.30 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 165-200 degrees C, and ] 10 minutes.

[0021] In the container of this invention, the above-mentioned polylactic acid can also be used independently and it can use also as other aliphatic series polyester, a blend object with other resin, or a layered product with other resin. As other aliphatic series polyester, they are polyhydroxy alkanoate, such as 3-hydroxy butyrate, 3-hydroxy BARETO, 3-hydroxy KAPUROETO, 3-hydroxy heptanoate, 3-hydroxy octanoate, 3-HIDOROKISHINANOETO, 3-hydroxydecanoate, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, and epsilon-caprolactone, or these copolymers. Moreover, it is also possible to be also able to use the container of this invention by the monolayer of polylactic acid, to prepare layers, such as an ethylene vinyl alcohol copolymer saponification object, metaxylylene adipamide (MXD6), and an annular olefine copolymer, according to the normal of contents, and to also consider as a multilayer and to prepare a metallic-oxide coating layer.

[0022] Furthermore, as other usable resin, barrier resin, for example, the hydroxyl-group content thermoplastics in which barrier nature is shown to oxygen, Nylon, barrier nature polyester resin, a high nitrile resin, the annular olefin system copolymer in which barrier nature is shown to a steam can be mentioned in the form of a blend object or a layered product. The resin of arbitration can be used, as long as hydroxyl-group content resin is desirable in respect of biodegradability and thermoforming is possible also in these. This resin has the repeating unit which has a hydroxyl group in that chain, and the unit which gives thermoforming nature to resin. Although hydroxyl-group content repeating units may be a vinyl alcohol unit and a hydroxyalkyl (meta) acrylate unit, in respect of biodegradability, a vinyl alcohol unit is desirable. As for other units contained in this hydroxyl-group content resin, vinyl ester unit; alkyl (meta) acrylate units, such as olefin units, such as ethylene and a propylene, and vinyl acetate, etc. are mentioned. Moreover, these hydroxyl-group content resin should have the molecular weight which is sufficient for forming a film at least.

[0023] Suitable hydroxyl-group content resin consists of a copolymer containing % of an ethylene unit, 10 thru/or 40-mol 40 thru/or % of a 88-mol vinyl alcohol unit, and the ester content vinyl unit not more than 50 mol %. By using such a hydroxyl-group content polymer as a blend object or a layered product, the gas barrier nature of a drawing Plastic solid can be raised, and the advantage of moreover not checking biodegradability on parenchyma is attained.

[0024] According to the application, the reinforcing agent of various coloring agents, a bulking agent, an inorganic system, or an organic system, lubricant, a plasticizer, a leveling agent, a surfactant, a thickener, an adhesiveness-reducing agent, a stabilizer, an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, a rust-proofer, etc. can be blended with the container of this invention according to a well-known formula.

[0025] (A drawing Plastic solid and its process) The drawing blow molding object of this invention is manufactured by performing biaxial stretching in the preforming object (preforming) equipped with the layer which consists of polylactic acid. Manufacture of a preforming object (preforming) can be manufactured in itself by a well-known extrusion method and a well-known injection-molding method (preforming of solid containers, such as a bottle, is fabricated by injecting melting resin by the screw or

the plunger in the metal mold which consists of cavity metal mold and core metal mold), and compression forming (the parison of melting resin is compressed with cavity metal mold and core metal mold, and preforming for stereos, such as a bottle, is fabricated). Moreover, the sheet pressure forming to the light-gage sheet and film, and cup of an oriented film thru/or for plug assist forming is fabricated by carrying out extrusion of the melting resin through T-die. Moreover, by carrying out extrusion of the melting resin through a ring die, direct blow molding of the ring parison for container shaping can be fabricated and carried out.

[0026] In order to manufacture the preforming object which consists of the layered product of polylactic acid and other resin, for example, hydroxyl-group content resin, a multilayer preforming object is manufactured by using a well-known laminating technique in itself, for example, co-extruding using a multilayer die using the extruder corresponding to the class of resin, when it is an extrusion method. Moreover, in injection molding, multilayer preforming can be formed in itself by the well-known simultaneous co-injecting method and the well-known serial co-injecting method. Furthermore, compression forming can also manufacture multilayer preforming by forming multilayer melting resin parison by co-extrusion etc.

[0027] Intercepting the heat transfer to a drum section using a heat shield, as mentioned above, especially although heat crystallization of a top neck part is performed, obtained preforming performs heating from the outside surface of a preforming top neck part with heating means, such as infrared heating, hot blast heating, or high-frequency induction heating, or is combination with this and can perform heat crystallization by performing heating from the internal surface of a preforming top neck part using a hot blast heating drawing rod etc. Moreover, in order to perform uniform heating, as for preforming, it is desirable to heat by making it rotate.

[0028] In case it heat-treats for heat crystallization, it is desirable to combine a supersonic wave and to irradiate it, although a supersonic wave may be irradiated from any of the outside surface of a preforming top neck part, or an internal surface and it is not limited to this range, generally the thing of the range of 15-50kHz can be used, and it is desirable [ irradiation time ] that it is 10msec(s) - 2sec extent.

[0029] Moreover, in this invention, it is desirable that the crystalline-nucleus agent is blended into polylactic acid, and since the above-mentioned top neck part can be heated and crystallization can be promoted by this under the condition that the crystalline nucleus was formed, or the conditions in which a crystalline nucleus is formed selectively, it is desirable. As a crystalline-nucleus agent, various silicates, such as a silica, an alumina, a silica alumina, and a calcium silicate, Various clay, such as a kaolin, an ATABARE guide, a montmorillonite, halloysite, and talc, Various oxides, such as magnesium, a barium sulfate, a calcium sulfate, calcia, zinc, and titanium, Sodium benzoate, such as a particle metal, carbon black, and various phosphate, Zinc stearate, calcium stearate, montanoic acid sodium, A behenic acid salt, an arachin acid salt, PAL SHICHIN acid chloride, phenylacetic-acid aluminum, The carbon number 7 of cassia Mr. sodium etc. thru/or the alkali-metal salt of the higher fatty acid of 30 or aromatic carboxylic acid, an alkaline-earth-metal salt, zinc salt, or an aluminum salt can be mentioned, and it is desirable % and to 0.005-1-mol make it contain in [ 0.05-0.1-mol ] % especially.

[0030] Moreover, in case preforming is fabricated, by rotating core metal mold and carrying out rubbing of the preforming front face in the phase especially cooled by 150 degrees C or less of temperature of the range which is 140-110 degrees C, preforming temperature can make a crystalline nucleus able to form in a preforming front face, and can also promote crystallization. Although it is not limited to this, of course when making a crystalline nucleus form by rubbing, it is desirable for the metal mold which should carry out rubbing of the front face of preforming to rotate at the rotational frequency of 0.1 - 20rpm, and to carry out rubbing about 1 to 120 seconds. Moreover, as for this field alloy type of rubbing side, it is desirable that surface treatment is performed.

[0031] Moreover, generally, although the above-mentioned heat crystallization is performed by fixing a top neck part with core metal mold, in this invention, it is desirable to heat extending a top neck part to a circumferencial direction. Thereby, it becomes possible, and giving the crystal by drawing orientation to a top neck part also promotes crystallization, and it can carry out the thing of it. 140 degrees C or more

especially of drawings of a top neck part are performed after the temperature of the outside surface of the top neck part of preforming becomes 130-100 degrees C, and as for draw magnification, it is desirable that they are about 1.02 to 2 times by the opening bore ratio.

[0032] In a blow molding object, although drawing temperature is different with the class of polylactic acid, a blend, or resin that carries out a laminating etc., generally temperature ( $T_g+10$  degree C thru/or  $T_g+80$  degree C) is suitable for it on the basis of the glass transition point ( $T_g$ ) of polylactic acid. Generally, the draw magnification of the direction of a machine (container shaft orientations) is [ the draw magnification of 1.4 thru/or 4.0 times, and the crossing direction (container hoop direction) ] 1.4 thru/or 4.0 times, and, as for draw magnification, it is desirable to extend so that area draw magnification may become 2 thru/or 16 times.

[0033] (Application) The container of this invention is still more useful as containers for a negotiation, such as a container, a tank, and a cage, as wrapping, such as various plastics containers, for example, a bottle, a cup, a tube, a plastics can, a pouch, and a tray.

[0034]

[Example] The example of this invention is shown below. In addition, this invention is not limited to the following examples.

(Example 1) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. Using the heat shield, intercepting the heat transfer to a drum section, preforming was rotated and only the top neck part carried out near infrared ray heating selectively. Heating temperature was made into 120-160 degrees C at preforming top neck part outside-surface temperature, and preforming which the top neck part milked was obtained.

[0035] (Example 2) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup> which made inorganic crystal nucleating additive:silica 5000ppm contain, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. Intercepting the heat transfer to a drum section using a heat shield, preforming was rotated and only the top neck part carried out near infrared ray heating selectively. Heating temperature was made into 120-160 degrees C at preforming top neck part outside-surface temperature, and preforming which the top neck part milked was obtained.

[0036] (Example 3) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. Using the heat shield, intercepting the heat transfer to a drum section, preforming was rotated and only the top neck part carried out near infrared ray heating selectively. Using the hot blast heating rod with the shield which the hole of 0.8mmphi is innumerable vacant, and intercepts the passage of the hot blast to a drum section with the nozzle height length which is a concentric circle-like pipe small 5mm in an outer diameter, and is equivalent to a preforming top neck part from a preforming bore simultaneously, the \*\*\*\* internal surface was selectively heated in 120-200-degree C hot blast, and preforming which the top neck part milked was obtained.

[0037] (Example 4) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. Using the heat shield, intercepting the heat transfer to a drum section, preforming was rotated and only the top neck part carried out near infrared ray heating selectively. Simultaneously, the closed-end hollow pipe of the aperture in preforming and the diameter of said was inserted in the preforming top neck part inner surface, ultrasonic irradiation was carried out with the BRANSON920MA mold



ultrasonic transmitter, and preforming which the top neck part milked was obtained.

[0038] (Example 5) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. Using the heat shield, intercepting the heat transfer to a drum section, preforming was rotated and only the cervix carried out near infrared ray heating selectively. Simultaneously, the KORAPU sill mini core with the smooth front face of the aperture in preforming and the diameter of said was inserted in the preforming top neck part inner surface, it extended to one 1.25 times the opening bore ratio of this at the circumferencial direction in the phase in which the preforming top neck part outside surface became 120 degrees C with near infrared ray heating, and preforming which the top neck part milked was obtained.

[0039] (Example 6) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 30 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created. At the time of injection molding, using the core which vapor-deposited the part applicable to a drum section with diamond-like carbon, injection preforming rotated the core (5rpm) and obtained injection preforming in the phase which fell to 140 degrees C.

[0040] (Example 7) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 30 degrees C, the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was injection molded, and the cup with the diameter of the regio oralis of 70mm, a diameter of bottom [ of 50mm ], and a height of 70mm was created. At the time of injection molding, in the phase which fell to 140 degrees C, injection resin rotated the female mold (5rpm), and obtained the cup injection-molding object.

[0041] (Example 1 of a comparison) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 17 degrees C, injection molding of the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was carried out, and closed-end preforming for biaxial-stretching blow bottles was created.

[0042] (Example 2 of a comparison) Using the injection molding machine, with the range of 200-220 degrees C of cylinder temperatures, and the die temperature of 30 degrees C, the polylactic acid of consistency 1.26 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 172 degrees C, and melt flow rate (MFR) (190 degrees C) 10.7g/10min was injection molded, and the cup with the diameter of the regio oralis of 70mm, a diameter of bottom [ of 50mm ], and a height of 70mm was created.

[0043] (Assessment)

(Thermal resistance) Obtained injection-molding preforming was saved for five days at 50 degrees C and 70-degree-C thermostat, and dimension deformation of a top neck part was observed. What the dimension of a top neck part contracted 3% or more was made into x, and \*\* and contraction made O less than 0.5% of thing for what the dimension of a top neck part contracted 0.5% or more less than 3%. Similarly, the injection-molding cup was saved for five days at 50 degrees C and 70-degree-C thermostat, and dimension deformation of cup aperture was observed. What the aperture dimension contracted 3% or more was made into x, and \*\* and contraction made O less than 0.5% of thing for what the aperture dimension contracted 0.5% or more less than 3%.

[0044] (DSC measurement) The temperature requirement from a room temperature to 200 degrees C was measured using the thermal-analysis meter EXSTAR6000 by SEIKO CORP. with 10mg of sample \*\*\*\*, and 5/of programming rates min. It asked for surface ratio  $C=I(T_{cc})/[$  of a crystallization peak (Tcc) and a fusion peak (Tm) ] I (Tm) from the obtained DSC spectrum.

[0045]

[A table 1]

	耐熱性		DSC測定で 求めたC値
	50℃	70℃	
実施例 1	○	○	0. 2
実施例 2	○	○	0. 08
実施例 3	○	○	0. 13
実施例 4	○	○	0. 10
実施例 5	○	○	0. 20
実施例 6	○	○	0. 15
実施例 7	○	○	0. 15
比較例 1	×	×	0. 99
比較例 2	×	×	0. 98

[0046]

[Effect of the Invention] According to the container of this invention, the container excellent in thermal resistance was able to be offered by having the layer which consists of polylactic acid and carrying out heat crystallization of some containers [ at least ]. And heat crystallization became possible [ offering the container performed efficiently ] by carrying out heat crystallization of a container to carrying out rubbing of the front face in heating under the conditions in which a crystalline nucleus is selectively formed or heating under ultrasonic irradiation and a crystalline nucleus were formed, heating to the drawing orientation and coincidence to a circumferencial direction of a top neck part, preforming, or the cooling phase of a moldings more.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354223

(P2001-354223A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 6 5 D 1/09		B 2 9 C 49/64	3 E 0 3 3
	Z B P	B 2 9 K 67:00	4 F 2 0 8
B 2 9 C 49/64		B 2 9 L 22:00	
// B 2 9 K 67:00		B 6 5 D 1/00	C
B 2 9 L 22:00			Z B P A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-173978(P2000-173978)

(22) 出願日 平成12年6月9日 (2000. 6. 9)

(71) 出願人 000003768  
東洋製罐株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
(72) 発明者 伊藤 卓郎  
神奈川県横須賀市長沢3-3-4  
(72) 発明者 丸山 諒  
神奈川県横浜市緑区白山4-53-2  
(72) 発明者 金子 友昭  
神奈川県横浜市西区西戸部町2-206  
(74) 代理人 100067183  
弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル製容器

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸から成る層を備えた容器において、少なくとも容器の一部の耐熱性及び寸法安定性に優れた容器を提供するにある。

【解決手段】 脂肪族ポリエステルから成る層を備えた容器であって、脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸から成り、容器の少なくとも一部が熱結晶化されていることを特徴とする容器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステルから成る層を備えた容器であって、脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸から成り、容器の少なくとも一部が熱結晶化されていることを特徴とする容器。

【請求項2】 容器の熱結晶化された部分が白色又は白色の半透明であることを特徴とする請求項1記載の容器。

【請求項3】 容器の熱結晶化が、超音波照射下での加熱により行われていることを特徴とする請求項1又は2に記載の容器。

【請求項4】 容器がブロー成形体であり、ブロー成形体の口頸部が熱結晶化されており、熱結晶化がプリフォームの段階で、結晶核が形成された口頸部の加熱或いは部分的に結晶核が形成される条件下での口頸部の加熱により行われていることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の容器。

【請求項5】 結晶核の形成が、プリフォームの冷却段階で表面を摺擦することにより行われていることを特徴とする請求項4に記載の容器。

【請求項6】 容器の口頸部の熱結晶化が、口頸部の円周方向への延伸配向と加熱により行われていることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の容器。

【請求項7】 容器の熱結晶化された部分が、下記式、 $C = I(Tcc) / I(Tm)$

式中、 $I(Tcc)$ は示差走査熱量計(DSC)により測定される結晶化ピーク面積であり、 $I(Tm)$ は示差走査熱量計(DSC)により測定される融解ピーク面積である、で表される(C)が0.95以下である請求項1乃至6の何れかに記載の容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステル、特にポリ乳酸から成る層を備えた容器に関し、より詳細には、容器の耐熱性が向上されたポリ乳酸から成る層を備えた容器に関する。

【0002】プラスチック廃棄物の理想的解決法として、自然環境で消滅する分解性プラスチックが注目されており、中でもバクテリアや真菌類が体外に放出する酵素の作用で崩壊する生分解性プラスチックが従来より使用されている。

【0003】しかしながら、この生分解性プラスチックは、生分解性など環境との調和の点では優れているものの、成形性や延伸成形物の機械的強度等の点で未だ充分満足し得るものではなかった。例えば、生分解性プラスチックの中でも脂肪族ポリエステルは、樹脂の熔融物性が劣り、ダイレクトブロー、射出延伸成形、シートのサーモフォーム成形などの成形が困難であるという問題を有している。このため、無機フィラーの添加による熔融張力の向上(特開平5-289623号公報)やジソ

シアネートやエポキシ化合物、酸無水物を用いた鎖長延伸による高分子量化(特開平7-205278号公報)が提案されている。

【0004】脂肪族ポリエステルとしては従来より、例えばポリヒドロキシブチレート(PHA)、3-ヒドロキシブチレート(3HB)と3-ヒドロキシバリレート(3HV)とのランダムコポリマー、ポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネート・アジバート(PBAS)、ポリ乳酸(PLLA)等が知られている。

【0005】これらの脂肪族ポリエステルの中で、工業的に量産され入手が容易であり、環境にも優しい脂肪族ポリエステルとして、特にポリ乳酸が挙げられる。ポリ乳酸(PLLA)は、トウモロコシなどの穀物でんぷんを原料とする樹脂であり、でんぷんの乳酸発酵物、L-乳酸発酵物、L-乳酸をモノマーとする重合体である。一般にそのダイマーであるラクタイドの開環重合法、及び直接重縮合法により製造される。この重合体は、自然界に存在する微生物により、水と炭酸ガスにより分解され、完全にサイクルシステム型の樹脂としても着目されている。またそのガラス転移点(Tg)も約58℃とポリエチレンテレフタレートのTgに近いという利点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリ乳酸も他の脂肪族ポリエステルと同様に、成形性の点で未だ解決しなければならない問題点を有している。すなわち、ポリ乳酸は延伸により降伏点強度や弾性率などの機械的強度が向上するが、内容物を熱間充填すると部分的に容器が収縮或いは変形してしまい、充分な耐熱性或いは寸法安定性を有していないという問題がある。

【0007】容器の耐熱性を向上させる方法としては、延伸ブロー成形等により分子配向を与えることも考えられるが、容器の口頸部ではこのような分子配向を生じさせることが困難であるため、充分な耐熱性を与えることは困難である。一方、容器の口頸部を部分的に熱結晶化することも考えられるが、ポリ乳酸は通常の熱可塑性ポリエステル樹脂に比して融点が低く、半結晶化時間が通常の熱可塑性ポリエステル樹脂に比し10倍以上の時間がかかるため、熱結晶化に要する時間を短縮することが必須となる。従って本発明の目的は、ポリ乳酸から成る層を備えた容器において、少なくとも容器の一部の耐熱性及び寸法安定性に優れた容器を提供するにある。本発明の他の目的は、ポリ乳酸から成る層を備えた容器において、少なくとも容器の一部の熱結晶化が効率よく行われた容器を提供するにある。

## 【0008】

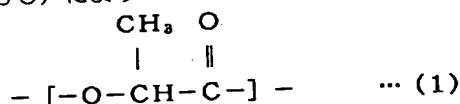
【課題を解決するための手段】本発明によれば、脂肪族ポリエステルから成る層を備えた容器であって、脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸から成り、容器の少なくとも

も一部が熱結晶化されていることを特徴とする容器が提供される。本発明の容器においては

1. 熱結晶化された部分が白色又は白色の半透明であること
2. 容器の熱結晶化が、超音波照射下での加熱により行われていること
3. 容器がブロー成形体であり、ブロー成形体の口頸部が熱結晶化されており、熱結晶化がプリフォームの段階で、結晶核が形成された口頸部の加熱或いは部分的に結晶核が形成される条件下での口頸部の加熱により行われていること、
4. 結晶核の形成が、プリフォームの冷却段階で表面を摺擦することにより行われていること、
5. 容器の口頸部の熱結晶化が、口頸部の円周方向への延伸配向と加熱とにより行われていること、
6. 容器の熱結晶化された部分が、下記式、

$$C = I(T_{cc}) / I(T_m)$$

式中、 $I(T_{cc})$  は示差走査熱量計 (DSC) により



で表される反復単位から成り、構成単位がL-乳酸のみから成るポリ (L-乳酸)、D-乳酸のみから成るポリ (D-乳酸)、及びL-乳酸単位とD-乳酸単位が任意の割合で存在するポリ (DL-乳酸) を使用することができるが、前述したとおり、このポリ乳酸 (PLLA) は、工業的に量産され入手が容易であり、環境にも優しい脂肪族ポリエステルであり、自然界に存在する微生物により、水と炭酸ガスにより分解され、完全リサイクルシステム型の樹脂としても着目されている。またそのガラス転移点 ( $T_g$ ) も約58℃とポリエチレンテレフタレート ( $T_g$ ) に近いという利点を有している。

【0011】本発明においては、このようなポリ乳酸から成る層を有する容器において、少なくともその一部が熱結晶化されていることが重要な特徴であり、本発明においては熱結晶化の方法として、上記2～5の方法を採用することにより、熱結晶化を促進することが好ましい。

【0012】本発明の容器は、ポリ乳酸から成る層を含有するプリフォームを成形し、これを延伸ブロー成形して成るブロー成形体であってもよいし、また直接射出成形によりカップ、トレイ等の形状に成形した容器であってもよいし、更にまたポリ乳酸から成る層を含有する積層体の共射出成形体であってもよく、またポリ乳酸から成る層を含有する積層体を押出成形し、これを加熱溶融した後、真空成形、圧空成形、或いはプラグアシスト成形することによって得られる容器であってもよい。プリフォームを延伸ブロー成形して得られるブロー成形体の場合は、延伸されていない口頸部の耐熱性を向上させるために、少なくとも口頸部を熱結晶化することが好まし

測定される結晶化ピーク面積であり、 $I(T_m)$  は示差走査熱量計 (DSC) により測定される融解ピーク面積である、で表される (C) が0.95以下であることが好ましい。

【0009】

【発明の実施形態】本発明は、ポリ乳酸から成る層を備えた容器の少なくとも一部を熱結晶化することにより、耐熱性及び寸法安定性を向上させることを特徴とするものである。前述したとおり、容器の耐熱性を向上させるために熱結晶化を行うことは慣用技術であるが、ポリ乳酸から成る容器においては、従来容器に用いられていた熱可塑性ポリエステル樹脂等と異なり、結晶化に要する時間が長く、如何に効率よく熱結晶化を行うかが問題となる。

【0010】本発明で用いるポリ乳酸 (以下、PLLAと表すことがある) は、下記式 (1)

【化1】

く、また直接射出成形されたカップ、トレイ等の容器の場合は、容器全体を熱結晶化させることが好ましい。何れの場合でも熱結晶化は結晶化温度以上の温度、すなわちポリ乳酸の場合は90℃以上、特に100～140℃の温度になるように加熱することによって、熱結晶化された部分は白色又は白色の半透明になって耐熱性が向上する。

【0013】本発明において容器の熱結晶化は、ブロー成形体においてはプリフォームの段階で、また射出成形物においては射出成形する際等、従来熱結晶化が行われていた任意のタイミングで行うことができるが、本発明においては、ブロー成形体ではプリフォームの段階で、容器の少なくとも一部、特に容器口頸部となる部分を赤外線加熱或いは高周波誘導加熱等従来公知の加熱手段によって熱結晶化を行うことが好ましく、この際以下の手段を併用することによって、熱結晶化を促進することができる。

【0014】第一に、プリフォームの口頸部に超音波を照射しながら加熱を行うことにより熱結晶化を促進させることができる。第二に、プリフォームの口頸部に結晶核が形成された状態、或いは結晶核が形成される条件下で、すなわち、原料ポリ乳酸に予め結晶核剤を含有させて加熱を行うことによって結晶化を促進することができる。第三に、プリフォームの口頸部を円周方向に延伸させながら加熱を行うことにより熱結晶化を促進することができる。第四に、プリフォームの冷却段階で口頸部表面をコア等で摺擦して、表面に結晶核を生じさせて結晶化を促進することができる。

【0015】また、射出成形物においては射出成形の際

に射出樹脂が冷却した段階で、或いは真空成形等による成形物においては成形中の冷却段階で、熱結晶化させるべき部分を摺擦して、成形物表面に分子配向を生じさせて結晶化を促進することもできる。

【0016】通常芳香族カルボン酸を主体とする二塩基酸とグリコールとから誘導された熱可塑性ポリエステルは、結晶化度を密度法で測定できるが、脂肪族ポリエステル、特にポリ乳酸の場合は、非晶試料も高度に結晶化した試料も密度はほとんど一定であり、密度法を用いて結晶化度を求めることはできない。そのため本発明のポリ乳酸からなる容器においては、示差走査熱量計による結晶融解ピークと結晶化発熱ピークを用い、下記式

(2) にてピーク面積比から結晶化の程度を求めた。

【0017】本発明によるポリ乳酸から成る層を有する容器においては、熱結晶化された部分が、下記式

(2)、

$$C = I(Tcc) / I(Tm) \quad \dots (2)$$

式中、 $I(Tcc)$  は示差走査熱量計(DSC)により測定される結晶化ピーク面積であり、 $I(Tm)$  は示差走査熱量計(DSC)により測定される融解ピーク面積である、で表される(C)が0.95以下、特に0.8以下であることが機械的特性、透明性、耐熱性の点で好ましい。

【0018】一方、本発明においては、この(C)が0.2に到達するまでの結晶化時間が10分以下、特に5分以下であることが望ましい。これにより、ポリ乳酸の熱結晶化が効率よく行われていることわかる。

【0019】本発明によれば、以上説明したとおり、ポリ乳酸から成る層を備えた容器において、容器の少なくとも一部が熱結晶化されていることにより、容器の耐熱性が向上され、しかも特定の熱結晶化を促進する手段を併用することにより結晶化時間を短縮することが可能となった。

【0020】(ポリ乳酸)本発明に用いるポリ乳酸は、勿論これに限定されないが、10000~300000、特に20000~200000の範囲の重量平均分子量を有することが好ましい。また密度1.10~1.30g/cm<sup>3</sup>、融点165~200℃、メルトフローレート(ASTM D1238, 190℃)2~20g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0021】本発明の容器においては、上記ポリ乳酸を単独で使用することもできるし、他の脂肪族ポリエステル或いは他の樹脂とのブレンド物或いは他の樹脂との積層体としても用いることができる。他の脂肪族ポリエステルとしては、3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバリレート、3-ヒドロキシカプロエート、3-ヒドロキシヘプタノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、3-ヒドロキシナノエート、3-ヒドロキシデカノエート、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等のポリヒドロキシアルカノエート、

或いはこれらの共重合体である。また、本発明の容器はポリ乳酸の単層で使用することもできるし、内容物の正に応じて、エチレン・ビニルアルコール共重合体ケン化物、メタキシリレンアジバミド(MXD6)、環状オレフィン共重合体等の層を設けて多層とすることも、金属酸化物コーティング層を設けることも可能である。

【0022】更に、ブレンド物或いは積層体の形で使用可能な他の樹脂としては、バリアー樹脂、例えば酸素に対してバリアー性を示す水酸基含有熱可塑性樹脂、ナイロン樹脂、バリアー性ポリエステル樹脂、ハイニトリル樹脂や、水蒸気に対してバリアー性を示す環状オレフィン系共重合体等を挙げることができる。これらの中でも、生分解性の点では水酸基含有樹脂が好ましく、熱成形が可能である限り、任意の樹脂を用いることができる。この樹脂は、その分子鎖中に、水酸基を有する反復単位と、樹脂に熱成形性を付与する単位とを有している。水酸基含有反復単位はビニルアルコール単位、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート単位であってよいが、生分解性の点ではビニルアルコール単位が好ましい。この水酸基含有樹脂中に含有される他の単位は、エチレン、プロピレン等のオレフィン単位、酢酸ビニル等のビニルエステル単位；アルキル(メタ)アクリレート単位等が挙げられる。またこれらの水酸基含有樹脂は、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきである。

【0023】好適な水酸基含有樹脂は、10乃至40モル%のエチレン単位と、40乃至88モル%のビニルアルコール単位と、50モル%以下のエステル含有ビニル単位とを含有する共重合体からなる。このような水酸基含有重合体をブレンド物或いは積層体として用いることで、延伸成形体のガスバリアー性を向上させることができ、しかも生分解性を実質上阻害しないという利点が達成される。

【0024】本発明の容器には、その用途に応じて、各種着色剤、充填剤、無機系或いは有機系の補強剤、滑剤、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、増粘剤、減粘剤、安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、防錆剤等を、公知の処方に従って配合することができる。

【0025】(延伸成形体及びその製法)本発明の延伸ブロー成形体は、ポリ乳酸から成る層を備えた予備成形体(プリフォーム)を二軸延伸を行うことにより製造される。予備成形体(プリフォーム)の製造は、それ自体公知の押出成形法や射出成形法(熔融樹脂をスクリーン或いはプランジャーにより、キャビティ金型とコア金型とから成る金型中に射出することで、ボトルなどの立体容器のプリフォームを成形する)、圧縮成形法(熔融樹脂のバリソンをキャビティ金型とコア金型で圧縮してボトルなどの立体用プリフォームを成形する)で製造することができる。また、熔融樹脂をT-ダイを通して押出することにより、延伸フィルムの薄肉シート、及びフィ

ルムやカップへの圧空成形乃至プラグアシスト成形用のシートが成形される。また溶融樹脂をリングダイを通して押出することにより、容器成形用のリングバリソンを成形し、ダイレクトブロー成形することができる。

【0026】ポリ乳酸と他の樹脂、例えば水酸基含有樹脂との積層体から成る予備成形体を製造するには、それ自体公知の積層技術が使用され、例えば押出成形法の場合、樹脂の種類に対応する押出機を用い、多層ダイを用いて共押出することにより、多層の予備成形体を製造する。また、射出成形では、それ自体公知の同時共射出法や逐次共射出法により、多層プリフォームを形成することができる。更に、圧縮成形法でも、共押出などにより多層の溶融樹脂バリソンを形成することで、多層プリフォームを製造することができる。

【0027】得られたプリフォームは、前述したとおり、特に口頸部の熱結晶化を行うが、熱遮蔽板を用い胴部への伝熱を遮断しながら、赤外線加熱、熱風加熱或いは高周波誘導加熱等の加熱手段によってプリフォーム口頸部の外表面から加熱を行うか、或いはこれとの組合せで、熱風加熱延伸ロッド等を用いて、プリフォーム口頸部の内表面から加熱を行うことによって熱結晶化を行うことができる。また、均一な加熱を行うためにプリフォームは回転させて加熱を行うことが好ましい。

【0028】熱結晶化のため加熱処理を行う際には、超音波を併せて照射することが望ましく、超音波はプリフォーム口頸部の外表面或いは内表面の何れから照射してもよく、またこの範囲に限定されないが、一般に15～50kHzの範囲のものを使用でき、また照射時間は10msec～2sec程度であることが好ましい。

【0029】また本発明においては、ポリ乳酸中に結晶核剤が配合されていることが好ましく、これにより、結晶核が形成された状態或いは部分的に結晶核が形成される条件下で、上記口頸部の加熱を行うことができ、結晶化を促進できるので好ましい。結晶核剤としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ケイ酸カルシウム等の各種ケイ酸塩、カオリン、アタパレガイド、モンモリロナイト、ハロイサイト、タルク等の各種クレイ、マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カルシア、亜鉛、チタニウム等の各種酸化物、微粒子金属、カーボンブラック、各種リン酸塩等、安息香酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、ベヘン酸塩、アラキン酸塩、パルシチン酸塩、フェニル酢酸アルミニウム、桂皮さんナトリウム等の炭素数7乃至30の高級脂肪酸や芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、亜鉛塩或いはアルミニウム塩等を挙げることができ、0.005～1モル%、特に0.05～0.1モル%の範囲で含有させることが好ましい。

【0030】また、プリフォームを成形する際に、プリフォーム温度が150℃以下、特に140～110℃の

範囲の温度に冷却された段階で、コア金型を回転させ、プリフォーム表面を摺擦することにより、プリフォーム表面に結晶核を形成させて、結晶化を促進することもできる。摺擦によって結晶核を形成させる場合、勿論これに限定されないが、プリフォームの表面を摺擦すべき金型は0.1～20rpmの回転数で回転し、1～120秒程度摺擦させることが好ましい。また、この場合金型の摺擦面は表面処理が施されていることが好ましい。

【0031】また一般に上記熱結晶化は、口頸部をコア金型で固定することによって行うが、本発明においては、口頸部を円周方向に延伸しながら加熱することが好ましい。これにより、口頸部に延伸配向による結晶を付与することも可能となって結晶化を促進することできる。口頸部の延伸は、プリフォームの口頸部の外表面の温度が140℃以上、特に130～100℃になってから行い、また延伸倍率は、口内径比率で1.02～2倍程度であることが好ましい。

【0032】ブロー成形体において、延伸温度は、ポリ乳酸とブレンド或いは積層する樹脂の種類等によっても相違するが、一般的にいて、ポリ乳酸のガラス転移点( $T_g$ )を基準とし、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 乃至 $T_g + 80^\circ\text{C}$ の温度が適当である。延伸倍率は一般的に言って、機械方向(容器軸方向)の延伸倍率が1.4乃至4.0倍、横断方向(容器周方向)の延伸倍率が1.4乃至4.0倍で、面積延伸倍率が2乃至16倍となるように延伸することが好ましい。

【0033】(用途)本発明の容器は、各種プラスチック包装容器、例えばボトル、カップ、チューブ、プラスチック缶、パウチ、トレイ等の包装材料として、更にコンテナ、タンク、罐等の流通用容器として有用である。

【0034】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)射出成形機を用い、シリンダー温度200～220℃の範囲、金型温度17℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。熱遮蔽板を用い、胴部への伝熱を遮断しながらプリフォームを回転させ口頸部のみ選択的に近赤外線加熱した。加熱温度はプリフォーム口頸部外表面温度で120～160℃とし、口頸部が白化したプリフォームを得た。

【0035】(実施例2)射出成形機を用い、シリンダー温度200～220℃の範囲、金型温度17℃で、無機結晶核剤：シリカ5000ppmを含有させた密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリ

フォームを作成した。熱遮蔽板を用い胴部への伝熱を遮断しながらプリフォームを回転させ口頸部のみ選択的に近赤外線加熱した。加熱温度はプリフォーム口頸部外表面温度で120~160℃とし、口頸部が白化したプリフォームを得た。

【0036】(実施例3) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度17℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。熱遮蔽板を用い、胴部への伝熱を遮断しながらプリフォームを回転させ口頸部のみ選択的に近赤外線加熱した。同時に、プリフォーム内径より外径で5mm小さい同心円状パイプで且つプリフォーム口頸部に相当するノズルハイト長で、0.8mmφの穴が無数に空き且つ胴部への熱風の流路を遮断する遮蔽板を有した熱風加熱ロッドを用い、120~200℃の熱風にて口頸内表面を選択的に加熱し、口頸部が白化したプリフォームを得た。

【0037】(実施例4) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度17℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。熱遮蔽板を用い、胴部への伝熱を遮断しながらプリフォームを回転させ口頸部のみ選択的に近赤外線加熱した。同時に、プリフォーム口頸部内面に、プリフォーム内口径と同径の有底中空パイプを挿入し、BRANSON920MA型超音波発信機にて超音波照射し、口頸部が白化したプリフォームを得た。

【0038】(実施例5) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度17℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。熱遮蔽板を用い、胴部への伝熱を遮断しながらプリフォームを回転させ頸部のみ選択的に近赤外線加熱した。同時に、プリフォーム口頸部内面に、プリフォーム内口径と同径の表面が平滑なコラプシルミニコアを挿入し、近赤外線加熱にてプリフォーム口頸部外表面が120℃になった段階で口内径比率1.25倍に円周方向に延伸し、口頸部が白化したプリフォームを得た。

【0039】(実施例6) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度30℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。射出成形時、胴部に該当する部位をダイヤモンドライクカーボンで蒸着したコアを用

い、射出プリフォームが140℃に低下した段階で、コアを回転させ(5rpm)射出プリフォームを得た。

【0040】(実施例7) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度30℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、口部径70mm、底径50mm、高さ70mmのカップを作成した。射出成形時、射出樹脂が140℃に低下した段階で、雌型を回転させ(5rpm)、カップ射出成形物を得た。

【0041】(比較例1) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度17℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、二軸延伸ブローボトル用有底プリフォームを作成した。

【0042】(比較例2) 射出成形機を用い、シリンダー温度200~220℃の範囲、金型温度30℃で、密度1.26g/cm<sup>3</sup>、融点172℃、メルトフローレート(MFR)(190℃)10.7g/10minのポリ乳酸を射出成形し、口部径70mm、底径50mm、高さ70mmのカップを作成した。

【0043】(評価)

(耐熱性) 得られた射出成形プリフォームを50℃、70℃恒温槽に5日間保存し、口頸部の寸法変形を観察した。口頸部の寸法が3%以上収縮したものを×とし、口頸部の寸法が3%未満0.5%以上収縮したものを△、収縮が0.5%未満のものを○とした。同様に、射出成形カップを50℃、70℃恒温槽に5日間保存し、カップ口径の寸法変形を観察した。口径寸法が3%以上収縮したものを×とし、口径寸法が3%未満0.5%以上収縮したものを△、収縮が0.5%未満のものを○とした。

【0044】(DSC測定) セイコー社製熱分析計EXSTAR6000を用い、試料量約10mg、昇温速度5/minにて室温から200℃までの温度範囲を測定した。得られたDSCスペクトルから、結晶化ピーク(Tcc)と融解ピーク(Tm)の面積比C=I(Tcc)/I(Tm)を求めた。

【0045】

【表1】



	耐熱性		DSC測定で 求めたC値
	50℃	70℃	
実施例1	○	○	0.2
実施例2	○	○	0.08
実施例3	○	○	0.13
実施例4	○	○	0.10
実施例5	○	○	0.20
実施例6	○	○	0.15
実施例7	○	○	0.15
比較例1	×	×	0.99
比較例2	×	×	0.98

## 【0046】

【発明の効果】本発明の容器によれば、ポリ乳酸から成る層を備え、容器の少なくとも一部が熱結晶化されていることにより、耐熱性に優れた容器を提供することができた。しかも、容器の熱結晶化が、超音波照射下で加熱すること、結晶核が形成された或いは部分的に結晶核が形成される条件下で加熱すること、口頸部の円周方向への延伸配向と同時に加熱すること、プリフォーム或いは成形物の冷却段階で表面を摺擦すること、により行われていることにより、熱結晶化が効率的に行われた容器を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 坂口 俊樹  
神奈川県横浜市青葉区奈良町2864-8-1  
-612

(72)発明者 松橋 攝  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区西谷町1259-1  
-206

(72)発明者 渡辺 祐登

神奈川県川崎市多摩区寺尾台1-4921

Fターム(参考) 3E033 AA20 BA13 BA17 BB04 BB05  
CA07 CA18 EA12 FA02 FA03  
4F208 AA24 AG07 AH55 AK03 LA02  
LB01 LG01 LG28 LG35 LH02  
LH03 LH07 LH08 LH09 LH16